

УДК 551.35. 551.464

Ю.Н. Гурский¹**РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ИЛОВОЙ ВОДЕ
И ДОННЫХ ОСАДКАХ ЧЕРНОГО МОРЯ²**

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет.
119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, 1*

Moscow State University, Faculty of Geology. 119991, Moscow, GSP-1, Leninskiye Gory, 1

Обобщены результаты многолетних исследований геохимии микроэлементов в иловых водах и осадках Черного моря. Работы проведены в разных районах, но более детально описаны данные для глубоководной впадины и фациальных профилей Ялтинского, Сочинского полигонов и профиля, направленного на юго-восток от Керченского пролива. Изучено поведение биогенных элементов (N, P, Si), B, J, Br и 18 металлов по данным ISP и ISP-MS. Рассчитаны средние значения концентрации элементов для трех стратиграфических горизонтов. При обработке результатов применен факторный анализ.

Ключевые слова: Черное море, донный осадок, иловая вода, микроэлементы, диагенез, химический состав, факторный анализ.

Generalization of the results of years of research on the geochemistry of trace elements in the interstitial waters and sediments of the Black sea. The works were carried out in different areas, but in more detail described the material on the deep-water basin and facies profiles Yalta, Sochi landfills and profile directed from the Kerch Strait to SE. The behavior of biogenic elements (N, P, Si), B, J, Br and 18 metal elements according to ISP and ISP-MS is studied. Average concentrations of elements for 3 stratigraphic horizons are calculated. Factor analysis was used to process the results.

Key words: Black sea, bottom sediment, interstitial water, trace elements, diagenesis, chemical composition, factor analysis.

Введение. Рассмотрены результаты изучения материалов о составе и геохимии микроэлементов в Черном море — уникальном природном образовании, поражающем разнообразием природной обстановки, сложной историей развития, необычными явлениями в воде и осадках. Открытия, связанные с изучением этого водоема, создали ему славу естественной природной лаборатории, в которой можно наблюдать многие природные явления и процессы, позволяющие выявить закономерности, характерные не только для внутренних морей, но и для океана в целом [Гурский, 2003, 2007].

Отмечу главную гидрохимическую особенность Черного моря — заражение сероводородом водной толщи на глубине 90–160 м и ниже.

Анаэробная зона занимает около 87% от всего объема моря. Происхождение сероводорода связано с микробиологическими процессами [Волков, 1973; Гавшин и др., 1988]. И эта особенность несомненно и существенно влияет на поведение макро- и микроэлементов в толще донных отложений Черного моря.

Начиная с 1960–1970-х гг. и до настоящего времени автор исследовал геохимию процессов седimentации и диагенеза донных отложений

Черного моря, в том числе полный анализ иловых вод [Гурский, 1970, 2003, 2017; Розанов, Гурский, 2016].

Основной исходный материал был собран в 1971–1991 гг., когда в рамках комплексных работ выполнялся большой объем геохимических исследований. В эти годы был детально изучен химический состав иловых вод на фациальных профилях и полигонах в Крымском Ялтинском, Керченско-Таманском, Рионском, Батумском, Прибосфорском районах и во многих частях глубоководной впадины (рис. 1). Макросостав придонных и иловых вод (Alk , SO_4^{2-} , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+) исследован в колонках отложений длиной до 8 м за период с 1971 по 1996 г. в 929 пробах на 201 станции (не считая данных о Днепровско-Бугском лимане, Геленджикской бухте и других прибрежных и приустьевых районах; материалы о них опубликованы ранее [Гурский, Лисицын, 2011; Гурский, 2017]. В большинстве проб изучены состав и распределение биогенных компонентов (аммонийный азот, фосфор, кремний).

Специальное исследование было связано с изучением геохимии бора, йода и брома в кандидатской диссертации автора, а также в работах [Гурский, 1970, 2003; Гурский, Гуляева, 1971].

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геохимии; Институт океанологии имени П.П. Ширшова РАН, вед. науч. с., докт. геол.-минер.н.; e-mail: yurgur@list.ru

² Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 14-27-00114-П).

В меньших масштабах проводился анализ микроэлементов — металлов, хотя и им было уделено значительное внимание.

Теоретический анализ. Характер осадочного материала. С генетической точки зрения донные осадки Черного моря весьма разнообразны: современные, древнечерноморские и новоэвксинские илы. Под современными отложениями, представленными микрослоистыми кокколитовыми илами белого или серого цвета, залегают древнечерноморские серые глинистые и черные сапропелевые илы с большим количеством органического вещества (OB) — до 22,5% C_{опр} [Гурский, 2003]. В новоэвксинских илах выявлены серые и черные илы с гидротроилитом, сульфидами и малым количеством OB, где содержание C_{опр} редко превышает 1,5%. Наряду с нормальным залеганием илов на шельфе или во впадине встречаются оползневые осадки на круtyх склонах, у их подножий или вблизи горно-складчатых сооружений на побережье. Вместе с продуктами выветривания, приносимыми реками, береговым сносом, нередко встречается необычный глубинный материал из грязевых вулканов.

Цель и задачи исследования. Главная цель исследований — оценка того, как разные условия седиментации — фациальные, возрастные, генетические отличия осадочного материала и диагенетические преобразования в составе жидкой и твердой фаз донных отложений — могут повлиять на поведение и распределение тех или иных микроэлементов. Конкретные задачи сводились к анализу отдельных групп микроэлементов и выявлению их связей с макросоставом и химическим типом иловых вод, с литологическим составом, стратиграфическим строением, региональными и фациальными различиями илов, с количеством C_{опр}, величинами pH и Eh.

Материалы и методы исследования. Работы проводили на научно-исследовательских судах (НИС) МГУ имени М.В. Ломоносова, Института океанологии имени П.П. Ширшова РАН и ряда других учреждений. Научные работы в рейсах часто сочетали с проведением морской практики студентов и аспирантов МГУ имени М.В. Ломоносова и других вузов. Наряду с изучением стратиграфии и литологии донных отложений исследовали окислительно-восстановительные условия в илах (измерение величин pH и Eh), проводилась оценка наличия или отсутствия O₂ и H₂S.

Исследования в экспедиционных и лабораторных условиях, методы их проведения подробно описаны во 2-й главе монографии [Гурский 2003]. В кратком виде они приведены и в ряде статей [Розанов, Гурский, 2016; Розанов и др., 2017; Гурский, 2017]. Здесь они приводятся кратко.

Определение биогенных элементов N (NH₄⁺), P (PO₄³⁻), Si (SiO₃²⁻) проводилось колориметрическими методами [Современные..., 1973; Коннов,

1965]. Аммонийный азот определяли с реагентом Несслера, точность определения ±5%; фосфор в растворе ортофосфатов — с использованием реакции образования фосформолибденового комплекса в кислой среде под действием восстановителя SnCl₂, точность определения ±0,5%. Кремний растворенных силикатов определяли на основе реакции образования кремнемолибденовой кислоты с использованием соли Мора для повышения чувствительности метода, точность определения ±5%.

Определение галогенов (Br, I, F) и бора. Определение Br основано на окислении бромидов гипохлоритом калия до броматов и восстановлении йодидом калия до свободного йода, который оттитровывается тиосульфатом [Методы..., 1965]. В этих реакциях наряду с бромом участвует йод, растворенный в иловой воде. Содержание брома вычисляют по разности между суммой Br+I и отдельным определением йода, выраженным в эквивалентной форме. Йод определяли йодометрическим титрованием, как и при анализе брома [Гурский, Гуляева, 1971; Шишкина, 1972]. Точность методов определения брома — 1%, йода — 3%.

Бор определяли колориметрическим методом, основанным на взаимодействии борной кислоты с кармином [Методы..., 1965; Гурский, 1970]. Чувствительность метода 0,5 мкг B/мл. Фтор определяли потенциометрией с фторидным электродом.

Определение содержания металлов. Определение Fe, Mn, Zn, Cu, Pb, Cr, Ni, Co и других тяжелых металлов (TM) в иловых и придонных водах проводили методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии (AAC) на приборах С-302, «Хитачи-207» и AAS IN («Карл Цейс Йена»). Применение методов AAC для анализа TM морской воды описано в отечественной и зарубежной литературе [Демина, 1982; Bruland, 1983]. Предел обнаружения Fe 0,3; Mn 0,1; Zn 0,2; Cu и Ni 0,1; Sr 0,3 мкг/мл.

Атомно-эмиссионная спектроскопия. Методы ICP, ICP-MS. Наряду с AAC применяли метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ICP) в сочетании с масс-спектрометрией (ICP-MS) [Дубинин, 1993; Гурский, 2003]. Анализы выполнены в Институте геохимии АН РАН (ГЕОХИ) на приборе ICAP-9000 «Allied Analytical Systems» Г.П. Пантелеевым и в ИЭМ РАН (Черноголовка) О.Н. Карасевой. Получены данные о содержании в иловой и придонной воде Ca, Mg, Na, K, Si, Li, Ba, Sr, Rb, B, Al, Fe, Mn, Zn, Cu, Ni, Co, Pb, Mo, Ag, V, W, U, Cd, Cr и других элементов.

Результаты исследований и их обсуждение. Биогенные элементы. Поведение биогенных элементов (N, P, Si) тесно связано с минерализацией OB. По данным, полученным в северном, восточном и юго-западном районах Черного моря, максимальные значения концентрации биогенных элементов

в иловых водах следующие (мг/л): (NH_4) N 85, (PO_4) P 7, (SiO_3) Si до 30 (на севере и юго-востоке) и до 56 у Босфора.

Концентрация N (NH_4) закономерно возрастает сверху вниз по колонкам, что связано со степенью минерализации ОВ. Поэтому наибольшее количество N (NH_4) обнаружено в нижних слоях иловой воды. Иногда присутствие сапропелевых слоев в древнечерноморских отложениях приводит к появлению небольших локальных максимумов аммонийного азота в колонках. На фациальных профилях наибольшее количество N (NH_4) обнаружено на шельфе и континентальном склоне в подзонах аккумуляции переотложенных осадков, т.е. там, где наблюдаются повышенная скорость седиментации и наибольшая минерализация ОВ. Это касается и других биогенных элементов, в частности фосфора, концентрация которого локально повышается в отдельных прослоях колонок. Это связано, вероятно, с наличием костного детрита, что проявилось в северо-западной части моря, на Рионском и Ялтинском полигонах, например распределение N (NH_4) (a), P (PO_4) (b) и Fe (в) на профиле через Ялтинский полигон на юго-востоке от г. Аю-Даг приведено на рис. 2 (расположение станций см. на врезке к рис. 1).

Более резкие изменения концентрации биогенных компонентов обусловлены колебаниями Eh и pH в илах. Установлено, что содержание фосфора растет в местах с резкой сменой условий седи-

ментации, на шельфе и в подзоне аккумуляции на круtyх склонах, а также в верхних горизонтах колонок с повышенным содержанием ОВ.

В целом концентрация кремния изменяется более плавно, чем фосфора. На Рионском полигоне отмечено небольшое повышение концентрации Si с глубиной в отложениях на шельфе и слабое понижение на континентальном склоне. Прослежена его связь с ОВ и соленостью — снижение концентрации Si в нижних новоэвксинских слоях вместе с опреснением иловой воды.

Распределение микроэлементов. Закономерности поведения бора, йода и брома в иловых водах Черного моря детально исследованы в 1960–1970-х гг. и описаны в работах [Гурский, 1970, 2003; Гурский, Гуляева, 1971]. В табл. 1 и 2 приведены средние значения содержания бора и йода в осадках, придонных и иловых водах Черного моря. Как видно из данных табл. 1, бор заключен преимущественно в твердой фазе осадка. На долю бора, растворенного в иловой воде, приходится от 1 до 8%, в среднем около 3% общего количества бора, находящегося в донных отложениях. Поэтому распределение бора в осадках зависит от литологического и химического состава, содержания ОВ, глинистой фракции и гидроксидов железа, способствующих накоплению бора. Грубоэргенные и карбонатные компоненты осадков снижают общее содержание бора. Бор входит в состав глинистых минералов. Однако количество водорастворимых

Среднее содержание бора в иловых водах и осадках Черного моря

Таблица 1

№*	Фациальная характеристика	Осадок		Придонная и иловая вода		
		n	B·10 ⁻⁴ %	n	мг/л	B·10 ⁴ /Cl
1	Шельф	88	81±2	47	3,67±0,32	3,35±0,31
1а	Придонная вода	—	—	4	2,60±0,29	2,40±0,31
2	Континентальный склон и глубоководная впадина	388	115±3	253	3,29±0,27	3,62±0,23
2а	Придонная вода	—	—	23	2,96±0,07	2,38±0,05
2б	Современные отложения	126	92±3	85	3,88±0,19	3,17±0,16
2в	Древнечерноморские отложения	147	146±6	87	3,59±0,11	2,95±0,08
2г	Новоэвксинские отложения	115	100±4	79	2,01±0,08	1,74±0,07
3	Все отложения моря	476	108±3	300	3,35±0,24	2,82±0,20

* — Номера средних совокупностей; n — число проб.

Среднее содержание йода в иловых водах и осадках Черного моря

Таблица 2

№*	Фациальная характеристика	Осадок		Иловая вода		
		n	I·10 ⁻⁴ %	n	мг/л	I·10 ⁴ /Cl
1	Шельф	8	12,9±3,4	36	2,64±0,25	2,42±0,23
2	Континентальный склон и глубоководная впадина	22	40,2±12,6	135	1,48±0,11	1,28±0,10
2а	Придонная вода	—	—	7	0,05±0,01	0,044±0,1
2б	Современные отложения	11	41,9±9,5	42	0,56±0,06	0,46±0,05
2в	Древнечерноморские отложения	5	73,6±40,3	42	1,29±0,12	1,09±0,11
2г	Новоэвксинские отложения	6	9,2±2,6	43	2,10±0,22	1,86±0,19
3	Все отложения моря	30	32,9±10,1	171	1,73±0,10	1,50±0,08

* — Номера средних совокупностей; n — число проб.

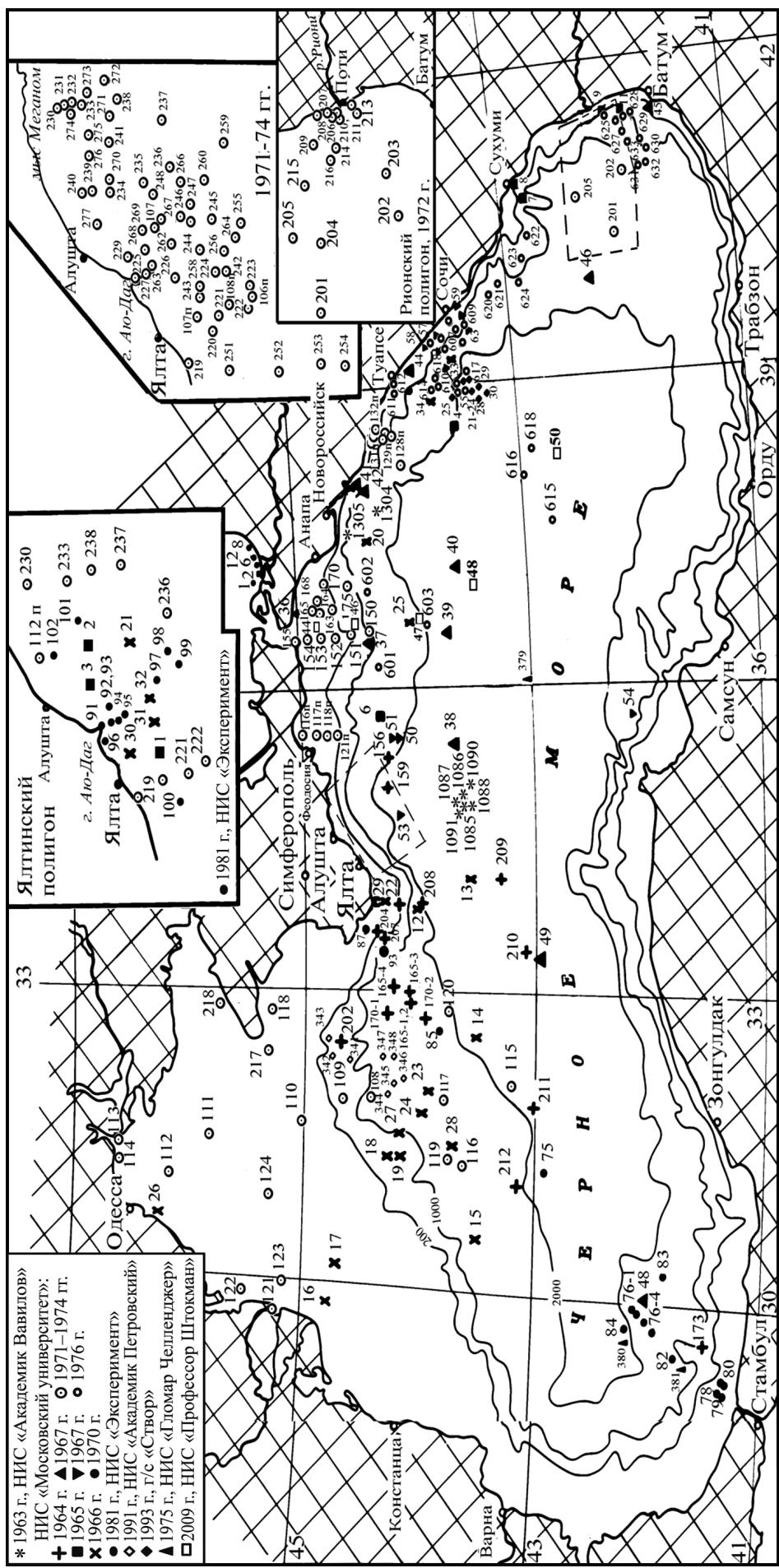


Рис. 1. Схема расположения станций в Черном море

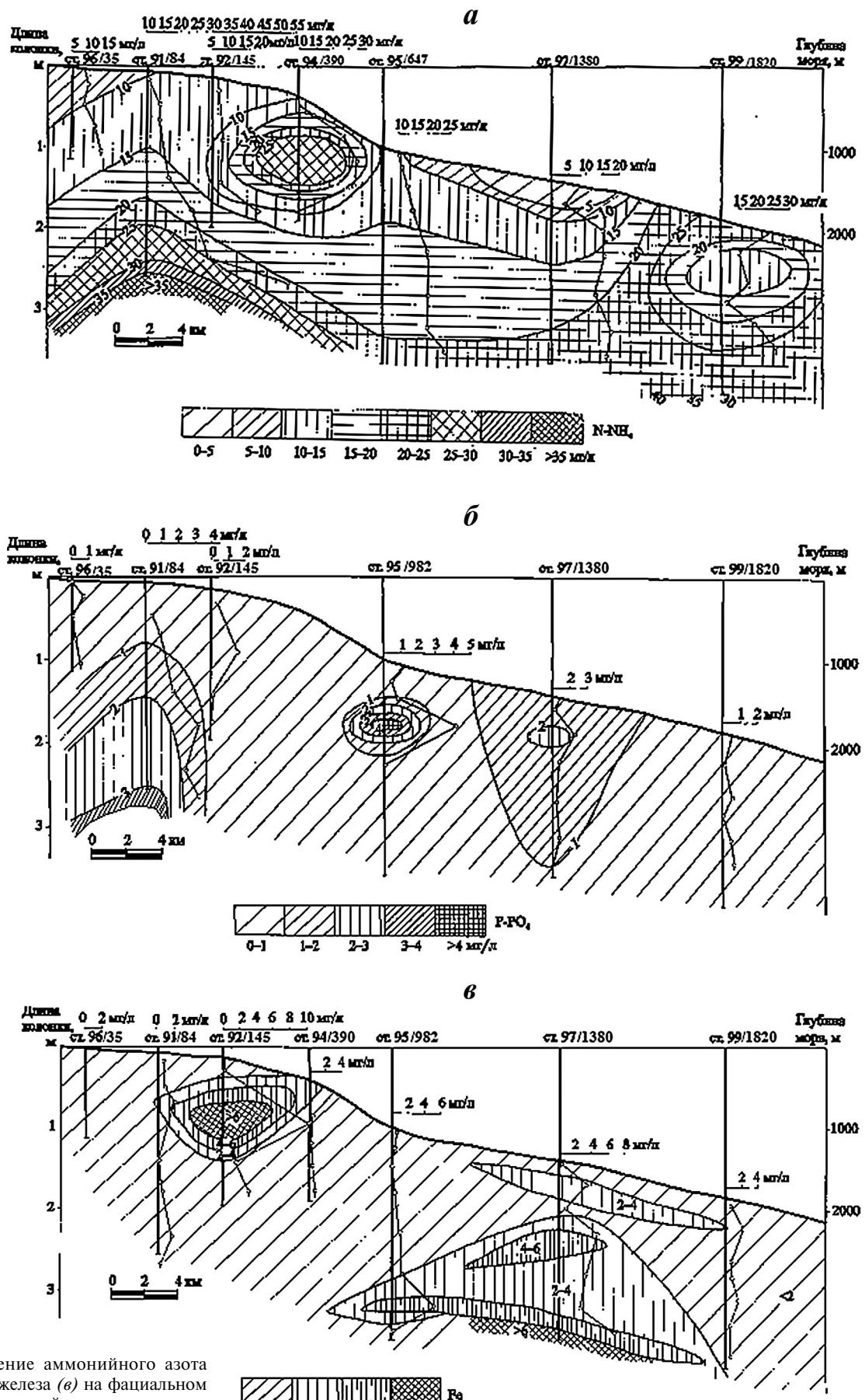


Рис. 2. Распределение аммонийного азота (а), фосфора (б) и железа (в) на фациальном профиле через Ялтинский полигон на юго-востоке от г. Аю-Даг; 96/35 — номер станции и глубина моря

соединений бора, которые при определенных условиях способны перейти в жидкую фазу, достигает 20–30%.

Повышенное содержание бора, йода и йодидов отмечено в сапропелевых илах. Потенциально подвижные кислоторастворимые формы бора могут составлять от 10 до 50%, причем с глубиной в колонках их относительная доля растет. В иловой воде при раннем диагенезе бор накапливается за счет минерализации ОВ, что ведет к повышению его концентрации в верхних горизонтах. Но с развитием процессов диагенеза и прямой метаморфизации иловых воды бор вовлекается в процесс аутигенного минералообразования, входя в решетки глинистых минералов, поэтому его количество в иловой воде постепенно снижается в нижних горизонтах колонок приблизительно в 1,5–3 раза. При среднем содержании йода и брома в осадках ($10^{-3}\%$) $3,29 \pm 1,01$ и $2,90 \pm 0,64$ соответственно ($n=30$), в иловой воде находилось от 1 до 60% (в среднем 16%) йода и от 42 до 88% (в среднем 80%) брома от их общего количества, заключенного в осадке с натуральной влажностью. При содержании в воде Черного моря йода 0,025 мг/л, брома 35 мг/л в иловых водах значения их средней концентрации составляют $1,73 \pm 0,10$ ($n = 171$) и $37 \pm 1,2$ мг/л соответственно [Гурский, 1970; Гурский, Гуляева, 1971].

Полученные результаты в основном согласуются с данными О.В. Шишкиной [1972]. Ею отмечено повышение среднего содержания йода и брома в иловых водах с глубиной в колонках, причем в абсолютной и относительной концентрации. Максимальное количество йода в иловой воде из нижних горизонтов колонок составляло 5,5–8 мг/л на глубине 3,8–7,4 м в отложениях при содержании в верхних слоях около 1 мг/л. В иловой воде находилось 72–93% Br и до 38% йода от их общего количества, заключенного в отложениях.

Новые данные, полученные позже, подтвердили описанные ранее закономерности. Наиболее детальное изучение этих элементов было проведено в северо-западной части моря. Здесь биогенные и микроэлементы определены в 167 пробах иловой воды. Пределы колебания их содержания, полученные на основании этих исследований, составили (мг/л): Br $21,3 \pm 50,5$ ($\text{Br}/\text{Cl} = (2,8 \div 4,7) \cdot 10^{-3}$); I $0,19 \pm 5,34$ ($\text{I}/\text{Cl} = (0,01 \div 0,68) \cdot 10^{-3}$); B $0,5 \pm 6,5$ мг/л ($\text{B}/\text{Cl} = (0,05 \div 0,55) \cdot 10^{-3}$). В юго-западных районах моря (у Босфора) при средней концентрации йода 0,28 мг/л в придонной воде и 0,7–2,6 мг/л в верхних горизонтах иловой воды его содержание достигает 10–19 мг/л в нижних горизонтах, представленных современными турбидитовыми осадками из конусов выноса. При средней концентрации бора в придонной воде в юго-западном районе моря, составляющей 3 мг/л, в колонках его содержание меняется от 2 до 6 мг/л. Среднее содержание бора в иловых водах здесь составляет

$3,85 \pm 0,74$ мг/л ($n=65$). Поведение йода во многом повторяет особенности распределения в иловых водах аммонийного азота. Как правило, йод накапливается в жидкой фазе при минерализации ОВ, одновременно наблюдается уменьшение содержания йода в твердой фазе. Поведение Br связано с влиянием двух основных факторов: с одной стороны, он отражает общие изменения солености, с другой — накапливается при минерализации ОВ.

Поведение Sr, F и B в районах грязевого вулканизма. В конце 1990-х и начале 2000-х гг. на геологическом факультете МГУ имени М.В. Ломоносова проводились работы по изучению процессов в районах проявления грязевого вулканизма в Черном море [Иванов, Басов, 1996; Гурский, 2003]. На кафедре геохимии исследовали материал, полученный в 11-м рейсе НИС «Профессор Логачев» (по программе ЮНЕСКО). В иловой воде из нескольких колонок, отобранных в прогибе Сорокина на юго-востоке от Крыма и в центральной части впадины, изучено распределение Sr (AAC), F и B. В районе грязевого вулкана Одесса (прогиб Сорокина) содержание Sr в придонной воде составило 5,5 мг/л, в иловой воде верхних слоев — 4,8–5,9 мг/л. В колонках до глубины 3–4 м в Cl-Ca водах содержание Sr повышается до 6,9–8,9 мг/л. Количество Ca возросло от 13,3 в верхнем горизонте до 25–34 мг-экв/л в нижних слоях. Поведение Sr в колонках похоже на поведение Ca — удаление из иловой воды в осадок при сульфатредукции и накопление с глубиной при метаморфизациии в Cl-Ca водах.

Содержание фтора в придонной воде составило 0,7–0,8 мг/л, в верхних горизонтах иловой воды — 0,5–1,4 мг/л. Чуть ниже (0,5–1 м) отмечено небольшое повышение содержания F (на 30–50%). В колонках на глубине до 2–3,5 м наблюдалось понижение концентрации F до 0,6–0,3 мг/л. Это напоминает закономерности поведения бора в иловых водах Черного моря.

Содержание бора в этих районах в придонной воде составляет 3,1 мг/л, в верхних горизонтах иловой воды — 3,2–3,5 мг/л, иногда в подповерхностных слоях наблюдалось повышение до 6 мг/л. С глубиной в колонках выявлено обычное понижение концентрации B до 1,7–1,4 мг/л. Но на станциях 317, 319 из кратера влк Ковалевский (центральная часть впадины) и на ст. 332 (кратер влк Казаков, прогиб Сорокина) обнаружилось явное повышение концентрации бора в колонках — до 10, 21 и 29 мг/л соответственно, с повышением с глубиной от слоя к слою. Особенно высокое содержание бора обнаружено на ст. 332 и 331.

В иловой воде из грязевулканической брекции с увеличением глубины наблюдалось резкое понижение концентрации Ca и Mg (в сумме до 8–4 мг-экв/л) и SO_4^{2-} (от 21 до 6 мг-экв/л). Сильно повысилась щелочность (Alk) до 60–65 мг-экв/л. Это указывает на принадлежность 7 проб иловой

Таблица 3

Состав микро- и макроэлементов в иловых водах глубоководной впадины Черного моря (Сочинский полигон, 1993)

Элементы	Глубина моря на станции, м												
	2050				2030			2120			2190	2120	2140
	21*	21 п.в.	21 70	21 130	21 190	22 п.в.	22 45	22 185	23 п.в.	23 45	23 175	24 200	25 230
Na ⁺	6950	6700	6440	6270	6870	6550	6040	6870	6780	6450	6190	6690	5900
Mg ²⁺	788	696	680	635	684	697	609	821	789	689	539	600	521
S	616	150	75	46	636	415	89	667	361	175	72	189	96
K ⁺	333	381	386	344	318	366	339	342	415	418	280	354	317
Ca ²⁺	263	167	142	151	260	222	196	275	203	179	213	197	196
Sr ²⁺	4,9	4,8	4,6	4,7	5,0	4,8	5,1	5,3	5,2	4,9	4,6	5,0	4,7
B	2,2	2,9	2,9	3,0	2,2	2,8	1,7	2,2	3,2	3,2	2,8	2,9	2,9
Si	6,0	12,0	11,6	12,0	5,8	11,6	7,0	5,8	12,2	9,2	8,6	7,3	7,4
Li	99	82	74	71	110	101	91	119	132	123	58	73	60
Al	34	39	208	17	10	15	63	8,5	385	41	27	18	18
Cr	24	64	76	81	52	57	61	49	60	68	41	24	23
Mn	220	32	12	151	257	45	30	131	133	30	10	9	96
Fe	8,4	10,5	140	25	5	12	13	2,6	18	18	23	14	50
Co	1,0	1,9	2,2	2,4	1,0	1,5	2,0	0,7	3,0	2,6	1,3	1,8	2,4
Ni	38	25	32	18	21	21	15	10	30	24	53	46	55
Cu	12	34	26	21	19	17	18	13	34	18	18	29	28
Zn	105	10	11	35	97	61	26	35	74	73	18	28	52
Rb	77	99	96	96	73	96	90	77	117	120	68	63	69
Mo	11	112	228	139	4,4	202	400	4,3	220	2160	19	127	140
Ba	71	1040	2102	2490	103	151	1600	93	322	2830	1116	650	1343
W	1,0	31	20	8,6	2,5	2,5	2,4	1,0	5,2	10,5	3,9	5,8	8,1
Pb	5,9	3,8	2,4	3,4	4,1	3,4	5,6	2,0	8,0	3,7	1,5	0,3	6,5
U	2,9	10,0	9,7	6,9	1,5	13,0	13,9	1,5	18,6	47,6	7,0	23,8	8,5

Примечания. Над чертой — номер станции; под чертой — глубина в осадках, см; п.в. — придонная вода. Определены методами ISP, ISP-MS; Na—Si — в мг/л, Li—U — в мкг/л.

воды из кратера влк Казаков (глубина 1918 м, 44°17,7' с.ш., 35°10,6' в.д.) к карбонатному типу вод [Гурский, 2003]. Известна способность бора накапливаться в гидрокарбонатных водах [Валишко и др., 1979]. Часть общей щелочности морских и других природных вод образует боратная щелочность, представленная ионом $H_2BO_3^-$.

Содержание элементов в иловой воде по данным ICP-MS и AAC. На различных этапах исследования анализировались другие микроэлементы в иловой воде, однако их наиболее широкий спектр изучен в 1993 г. по материалам глубоководной скважины «Створ» в северо-восточной части глубоководной впадины Черного моря на Сочинском полигоне [Гурский, 2003]. Результаты изучения химического состава в 13 пробах иловой и придонной воды, полученные методами ICP и ICP-MS, приведены в табл. 3. Это данные о 18 микроэлементах и 5 элементах основного солевого состава иловой воды, полученные тем же методом. Распределение микроэлементов изучали послойно в трех колонках донных отложений, начиная с придонной воды и до нижних горизонтов, и еще на трех станциях только в нижних горизонтах колонок. В табл. 3 приведена глубина моря и средняя глубина горизонтов в колонках. Рассчитаны средние значения

Таблица 4
Среднее содержание микроэлементов в иловых водах во впадине Черного моря

Эле- менты	При- донная вода	Современ- ные отло- жения	Древнечер- номорские отложения	Новоевксин- ские отложе- ния
Sr	5,1	4,9	4,8	4,8
B	2,2	3,0	2,7	2,9
Si	5,9	11,9	10,0	7,8
Li	109	141	90	63
Al	18	146	82	21
Cr	42	60	72	29
Mn	203	70	56	38
Fe	5	14	49	32
Co	0,9	2,1	2,3	1,8
Ni	23	25	22	51
Cu	15	28	21	25
Zn	79	48	34	33
Rb	76	104	101	67
Mo	6	178	732	95
Ba	89	504	2256	1036
W	1,5	13	10	6
Pb	4	5	4	3
U	2	14	20	13

Примечания. Аналитические определения выполнены методами ISP, ISP-MS; Sr—Si — в мг/л, Li—U — в мкг/л.

концентрации микроэлементов для придонной и иловой воды из отложений трех основных стратиграфических горизонтов (табл. 4). Содержание Mn, Zn и Sr в придонной воде выше такового в иловой воде во многих горизонтах. В иловой воде активно накапливаются Ba, Mo, U, W, Al, Si, Fe, Co, Ni, Cu.

Ряд элементов обогащает иловые воды галоцено-новых осадков, особенно верхние слои современных отложений и древнечерноморские отложения в связи с процессами десорбции и минерализации ОВ. В новоэвксинских отложениях их концентрация понижается, вероятно, в связи с процессами аутигенного минералообразования и катионного обмена. К этой группе элементов можно отнести Li, Al, B, Rb, Cu, Ni, W, Pb, Mo.

При факторном анализе данных на первое место вышел «солевой» фактор (35,1% суммарной дисперсии). Помимо главных ионов солевого состава (Cl, Na, Mg, SO₄, Ca, Alk) и глубины горизонтов, в него вошли микроэлементы Li, Mn, Zn, отчасти Sr, поведение которого связано с Ca. Второй фактор (22,7% дисперсии) выявил группу элементов, поведение которых в наибольшей степени зависит от величины pH. С понижением pH тенденция к накоплению выявлена для Cu, Al, Si, K, Co, B, т.е. это элементы, связанные с растворением алюмосиликатов, а также ряд тяжелых металлов.

Третий фактор (11,9% дисперсии) выявил совокупность элементов, поведение которых связано с величиной Eh. Хотя в целом донные отложения находились в восстановительных условиях, в нижних слоях (новоэвксинских) наблюдался сдвиг Eh в положительную сторону. Это обусловило накопление в иловой воде Mo, U, в меньшей степени Ba, Rb, K. Остальные факторы отражают парные корреляции микроэлементов между собой или с макросоставом иловых вод. В целом их поведение зависит от содержания H₂S, наличия H₂S-барьера [Емельянов, 1998], состояния карбонатной системы и содержания ОВ в осадках и иловой воде. С последним связывают поведение урана и возможное наличие комплексных соединений — гуматов, фульватов Cu, Zn, Pb и других металлов. На поведение металлов, особенно Fe, Mn, Cu, Ni, сильно влияют фациальная и региональная обстановка. С этим связаны существенные различия их содержания, иногда на 2–3 порядка даже в пределах одного разреза или одной колонки, что приводит к большому разбросу данных при оценке средних значений [Волков, 1973; Гавшин и др., 1988].

Об этом свидетельствуют и результаты исследований в 1981 г. на одном из фациальных профилей через Ялтинский полигон (ст. 96–91–99, рис. 1, 2) [Гурский, 2003]. Распределение металлов изучено методом AAC в 75 пробах иловой и придонной воды на 12 станциях с глубиной от 35 до

1820 м. Локальное повышение содержания Fe до 10 мг/л и более на ст. 92 и 97, обогащение Fe, Mn, Zn, Cu отдельных горизонтов иловых вод на других станциях связано с Eh-барьером и тектоническими нарушениями. Наблюдается глубинное поступление металлов с хлор-кальциевыми водами по разломам. С этим связано появление железомарганцевых конкреций и наростов на раковинах Modiola в районе г. Аю-Даг [там же]. Здесь возможно влияние эпигенетических процессов и подток газоводных флюидов в нижние горизонты колонок по трещинам, разломам, через грязевые вулканы, что ведет к резкому локальному повышению содержания растворенного Fe и других металлов на ряде станций, особенно в нижних горизонтах (рис. 2, в).

Средние значения концентрации металлов (мкг/л) и доверительный интервал оценки среднего $\pm s/\sqrt{n}$ [Матвеев, Соловьев, 2011], полученные на этом профиле (единичные аномалии при расчете исключены), следующие:

	Fe	Mn	Zn	Cu	Ni
придонная вода (n=12)	338±56	102±31	56±7	10±1	2,44±0,4
иловая вода (n= 63)	1795±232	619±69	114±10	222±50	110±3,4.

Особенности поведения микроэлементов на профиле в северо-восточной части Черного моря. Рассмотрим материалы о составе донных отложений Черного моря, отобранных в 100-м рейсе НИС «Профессор Штокман» в 2009 г. (рис. 1). На фациальном профиле, протягивающемся на юго-восток от Керченского пролива с пересечением шельфа (ст. 44/100 м), континентального склона (ст. 46/706), его подножия (ст. 47/2000) и глубоко-водной впадины (ст. 48/2210, 50/2140), отобраны колонки осадков (справа от черты — глубина моря, м). Информация о литологических и геохимических особенностях отобранного и изученного здесь материала опубликована в статьях [Гурский и др., 2011; Розанов, Гурский, 2016; Розанов и др., 2017]. Длина колонок около 3 м. Изучено содержание Al, Fe, Mn, Cu, Ni, Pb, Co, Sb, As, Cr. Первичная обработка проведена на судне.

Иловые воды отделяли центрифугированием илов (3000 об./мин в течение 30 мин) с последующей фильтрацией шприцевым методом через фильтры Millipore (0,45 μm). Объем выделенных иловых вод не превышал 5 мл. Перед анализом их, как правило, разбавляли поверхностью морской водой (1:10). В судовой лаборатории в иловых водах фотометрическим методом определяли растворенные фосфаты и кремнекислоту, марганец с формальдегидом, железо с феррозином [Розанов и др., 2017]. Величины pH и Eh определяли потенциометрически прямым введением электродов во влажный осадок. Там же были отобраны пробы осадков для анализа.

Затем в стационарной лаборатории ИО РАН определяли содержание CaCO_3 и $C_{\text{опрг}}$. После кислотного разложения проб выполнено атомно-абсорбционное определение в осадках названных выше химических элементов. Результаты анализов с описанием осадков, данными о возрасте, Eh, концентрации CaCO_3 и $C_{\text{опрг}}$ опубликованы в работе [Розанов, Гурский, 2016], там же выполнено сравнение с результатами других исследователей о содержании микроэлементов в осадках Черного моря. С учетом литологических особенностей донных отложений для большинства элементов получен удовлетворительный результат. Экстремальные и средние значения содержания элементов в современных (с.о.), древнечерноморских (д.ч.) и новоэвксинских (н.э.) отложениях приведены в табл. 5.

Результаты статистической обработки материалов для 43 горизонтов осадков в 5 колонках с включением данных Eh, концентрации CaCO_3 и $C_{\text{опрг}}$ методом факторного анализа приведены в табл. 6. Выявлено 5 факторов, из которых 75% суммарной дисперсии признаков выпали на два фактора. На главный фактор (I) пришлось около 47% суммарной дисперсии. Его можно назвать биогенным, или медно-никелевым, поскольку эти два элемента обнаружили наиболее тесную связь с $C_{\text{опрг}}$. Этот фактор особенно характерен для сапропелевых илов. Второй фактор (II, 28% суммарной дисперсии) можно назвать терригенным, поскольку он отражает связь Fe, Cr, Sb, Al с терригенной составляющей осадка. Этот фактор наиболее проявлен в серых глинистых илах древнечерноморских и новоэвксинских отложений на континентальном склоне и у его подножия. Следующий фактор (III, около 5% дисперсии) описывает поведение Pb, который накапливается на

шельфе у поверхности и в нижних слоях колонки на ст. 50. В первом случае возможно антропогенное загрязнение, во втором — влияние грязевого вулканизма. Четвертый фактор (IV, 3,5%) отразил связь Mn и Al с повышением Eh в новоэвксинских отложениях и в верхних слоях илов. Последний фактор (V, 3%) отражает накопление As в илах с пониженной карбонатностью. Распределение основных компонентов на профиле в твердой и жидкой фазах показано на рис. 3. Наряду с изменением CaCO_3 , $C_{\text{опрг}}$, ΣS различных производных H_2S , наглядно показано поведение Fe, Mn и P в осадках и иловой воде.

Таблица 6
Факторы и факторные нагрузки

Показатель	Факторы				
	I	II	III	IV	V
CaCO_3	-0,324	0,414	0,082	0,236	0,423
$C_{\text{опрг}}$	0,802	0,265	0,176	0,073	-0,073
Al	-0,109	-0,457	-0,331	-0,403	-0,179
Fe	-0,019	-0,654	0,078	-0,217	-0,099
Mn	0,003	-0,044	-0,128	-0,665	0,245
Cu	0,842	0,029	-0,034	-0,094	-0,202
Ni	0,818	-0,128	-0,027	-0,08	0,02
Pb	0,067	0,008	-0,667	-0,084	0,134
Co	0,18	-0,048	0,542	0,01	0,37
Sb	0,146	-0,501	0,052	0,132	-0,005
As	0,103	-0,014	0,021	0,043	-0,445
Cr	-0,224	-0,607	0,078	-0,091	0,009
Eh	-0,088	-0,064	-0,244	0,474	0,023
Σ дисперсия, %	46,844	27,881	4,895	3,475	3,08

Заключение. Подводя итог результатам исследований микроэлементов в иловых водах и осадках

Таблица 5

Средние и экстремальные значения содержания компонентов в осадках разного возраста по профилю на юго-востоке от Керченского пролива

Элемент	Возраст									
	с.о.+д.ч.+н.э.			с.о			д.ч.			н.э.
	среднее	min	max	среднее	min	max	среднее	min	max	среднее
CaCO_3 , %	25,51	1,25	55,02	36,71	8,95	55,0	12,87	1,25	24,95	16,72
$C_{\text{опрг}}$, %	2,69	0,22	8,95	2,13	0,83	4,72	4,00	0,22	8,95	0,97
Al, %	5,59	1,94	8,2	4,82	1,94	6,80	6,23	4,40	7,55	6,94
Fe, %	3,74	1,7	5,65	3,13	1,70	5,65	4,12	2,80	5,10	4,51
Mn	501,4	235	1200	389	235	540	569	340	1200	709
Cu	45,26	21	110	45,63	21	52	64,94	21	110	35
Ni	43,74	3	88	34,86	21	68	59,56	28	88	32,2
Cr	37,93	10,9	56,0	35,21	18,9	56,0	38,84	10,9	55,6	47,04
As	24,32	4,75	125,7	18,15	4,75	52,6	32,96	10,1	125,7	23,88
Co	16,71	1,65	53,4	16,10	3,85	53,4	18,72	1,65	49,0	12,96
Pb	11,53	7,3	19,7	11,56	7,3	15,3	11,54	7,6	19,7	11,32
Sb	2,70	0,15	21,75	1,60	0,15	9,35	4,64	0,15	21,75	1,38
Eh, мВ	-142	-230	280	-103	-200	280	-185	-80	-220	-198

Примечания. Mn—Sb — в мкг/г ($10^{-4}\%$); пв — придонная вода, с.о. — современные отложения, д.о. — древнечерноморские отложения, н.о. — новоэвксинские отложения.

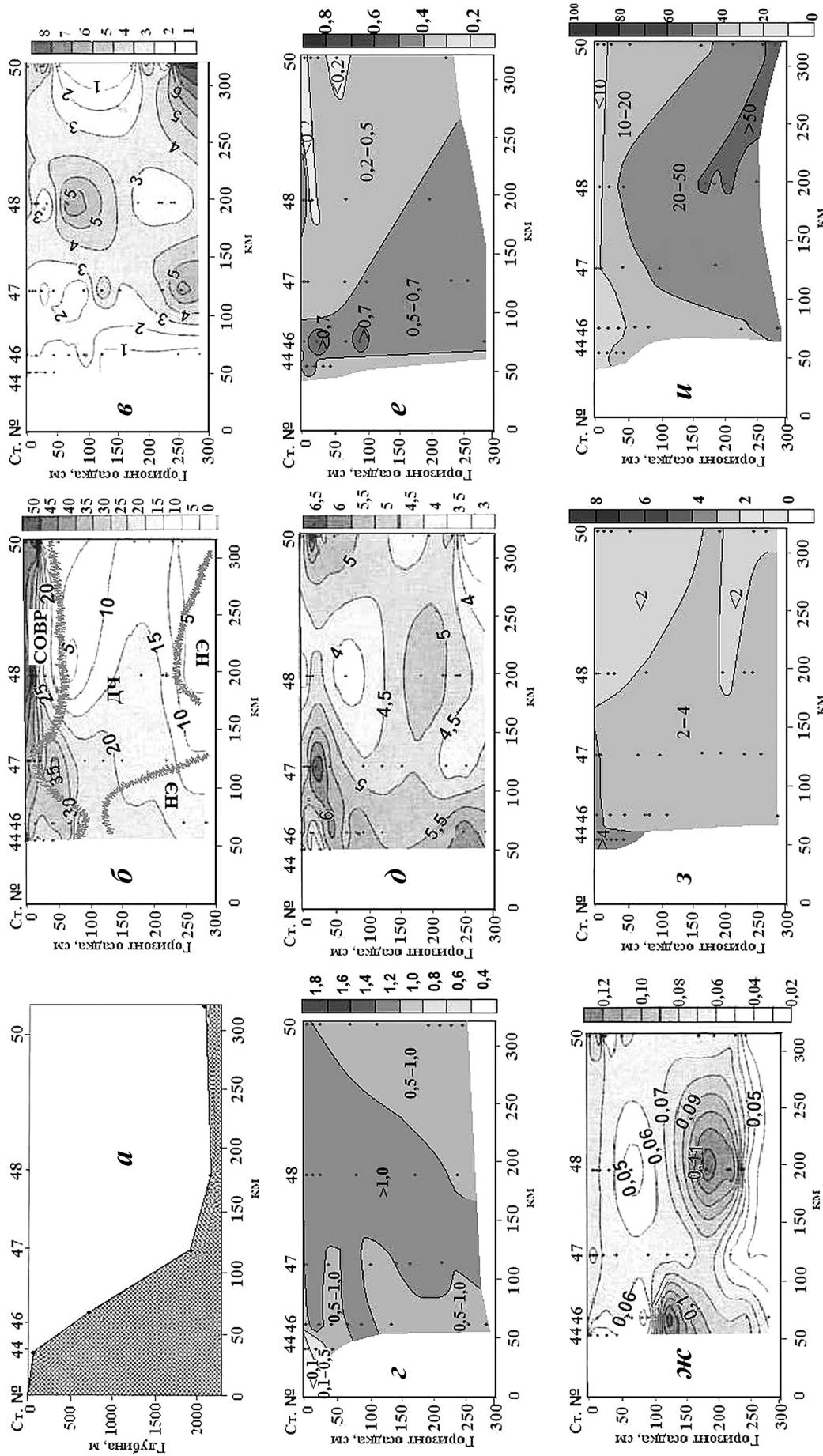


Рис. 3. Распределение химических компонентов в донных осадках (%) и иловых водах (мкМ) на разрезе от Керченского пролива до глубоководной впадины: *a* — рельеф дна, м; *b* — CaCO_3 , % (совр — новозвексинские, нэ — древнечерноморские, дч — современные); *c* — ΣMn , %; *d* — ΣFe , %; *e* — $\Sigma \text{SH}_2\text{S}$, %; *f* — $\text{C}_{\text{орг}}$, мкМ; *g* — ΣMn , мкМ; *h* — ΣFe , мкМ; *i* — абсцисс везде расстояние от Керченского пролива, км

Черного моря, можно сказать, что по возможности приведена информация о наиболее важных и сравнительно мало изученных объектах. Хотелось бы привлечь внимание коллег к изучению жидкой фазы донных отложений, к чему ранее призывали В.И. Вернадский, А.П. Виноградов, О.В. Шишкина и другие известные ученые.

В статье приведены данные о распределении микроэлементов в разных районах моря, но более детально представлены материалы для глубоководной впадины и фациальных профилей на Ялтинском, Сочинском полигонах, а также по профилю, направленному на юго-восток от Керченского пролива. Среди микроэлементов наибольшее внимание уделено поведению биогенных (N, P, Si) элементов, поскольку для них наиболее ярко проявлены закономерности, связанные с развитием биогенного процесса. Концентрация аммонийного азота возрастает сверху вниз по колонкам, отражая степень минерализации ОВ. Фосфор и кремний обогащают иловые воды в голоценовых осадках, распределение их в колонках зависит от литологического и химического состава и физико-химического состояния среды (pH , Eh). Накопление N (NH_4) и других биогенных компонентов связано с высокой скоростью седиментации, и в фациальном профиле оно усиливается на шельфе и в подзоне аккумуляции переотложенных осадков на континентальном склоне.

Исследованы закономерности поведения B, I, Br в иловой воде и в системе вода–осадок. Рассчитана их средняя концентрация для отдельных стратиграфических горизонтов и придонной воды. В голоценовых илах при минерализации ОВ часть B переходит в жидкую фазу. Содержание B снижается в иловых водах новоэвксинских отложений в связи с накоплением Ca и вовлечением

B в аутигенное образование глинистых минералов. Распределение I сходно с распределением NH_4 — он постепенно накапливается в жидкой фазе в соответствии со степенью минерализации органического вещества. Поведение Br отражает влияние двух факторов: он связан с Cl и колебаниями солености, но может накапливаться при минерализации ОВ.

В глубоководной впадине на Сочинском полигоне по данным ISP и ISP-MS определено содержание 18 микроэлементов: Sr, B, Si, Li, Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Mo, Ba, W, Pb, U. Рассчитаны средние значения их концентрации в придонной и иловой воде из современных, древнечерноморских и новоэвксинских отложений.

На профиле в северо-восточной части Черного моря (НИС «Профессор Штокман», 2009 г.) изучено распределение 10 элементов — металлов в осадках методом AAC. Изучено поведение ряда элементов в иловой воде. При обработке материалов использован факторный анализ. С его помощью установлена относительная роль в поведении отдельных групп элементов таких ведущих факторов, как солевой состав иловых вод, величины концентрации C_{opr} , а также pH и Eh. Распределение микроэлементов, особенно тяжелых металлов, связано с наличием H_2S -барьера, состоянием карбонатной системы и содержанием ОВ в осадках и иловой воде. Поведение металлов, особенно Fe, Mn, Cu, Ni, зависит также от фациальной и региональной обстановки. Отмечено повышенное содержание Fe, других металлов и бора на Ялтинском полигоне, что связано с подтоком вод в зонах тектонических нарушений и процессами грязевого вулканизма.

Благодарности. Автор приносит благодарность ст. инженеру лаборатории биогидрохимии ИО РАН В.В. Синицыной за техническую помощь.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Валяшко М.Г., Гурский Ю.Н., Гричук Д.В. О направлении развития химического состава поровых вод в донных отложениях морей и океанов // Литология и полезные ископаемые. 1979. № 4. С. 43–63.

Волков И.И. Основные закономерности распределения химических элементов в толще глубоководных осадков Черного моря // Литология и полезные ископаемые. 1973. № 2. С. 3–22.

Гавшин В.М., Лапухов А.С., Дамянова М.Б. и др. Геохимия литогенеза в условиях сероводородного заражения. Черное море. Новосибирск: Наука, 1988. 194 с.

Гурский Ю.Н. Геохимия бора и йода при диагенезе современных морских отложений // Проблемы Мирового океана. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1970. С. 126–134.

Гурский Ю.Н. Геохимия литогидросферы внутренних морей. Т. 1. Методы изучения и процессы формирования химического состава иловых вод в отложениях Черного, Азовского, Каспийского, Белого, Балтийского морей. М.: ГЕОС, 2003. 332 с.

Гурский Ю.Н. Геохимия литогидросферы внутренних морей. Т. 2. Иловые воды Красного и Средиземного

морей. Зоны эстуариев. Закономерности формирования и классификация вод литогидросферы. М.: ГЕОС, 2007. 450 с.

Гурский Ю.Н. Выявление и оценка уровня антропогенных загрязнений на основе геохимического изучения иловых вод морских и пресноводных отложений // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2017. № 5. С. 49–58.

Гурский Ю.Н., Гуляева Л.А. Бром и йод при седиментации и диагенезе современных морских отложений // Геохимия йода и брома в осадочной толще нефтеносных областей. М.: ИГиРГИ АН СССР, 1971. С. 12–26.

Гурский Ю.Н., Лисицын А.П. Геохимические особенности процессов на нижнем этаже маргинального фильтра в системе река — море // Докл. РАН, 2011. Т. 436, № 3. С. 368–376.

Гурский Ю.Н., Розанов А.Г., Гудкова Е.А. Поведение химических элементов в осадках Черного моря к югу от Керченского пролива // Мат-лы XIX Междунар. науч. конф. (школы) по морской геологии. Т. 4. М.: ГЕОС, 2011. С. 28–32.

- Демина Л.Л.* Формы миграции тяжелых металлов в океане. М.: Наука, 1982. 120 с.
- Дубинин А.В.* Масс-спектрометрия с индуктивно связанный плазмой: определение редкоземельных элементов в стандартных образцах отложений океанского генезиса // Геохимия. 1993. № 11. С. 1605–1619.
- Емельянов Е.М.* Барьерные зоны в океане: осадко- и рудообразование, геоэкология. Калининград: Янтарный сказ, 1998. 416 с.
- Иванов М.К., Басов Е.И.* Позднечетвертичный грязевой вулканализм в Черном море // Литология и полезные ископаемые. 1996. № 2. С. 215–222.
- Коннов В.А.* Определение аммиака в морской воде // Тр. Ин-та океанологии АН СССР. 1965. Т. 79. С. 11–13.
- Матвеев А.А., Соловов А.П.* Геохимические методы поисков месторождений полезных ископаемых: Учебник для вузов. М.: Изд-во КДУ, 2011. 564 с.
- Методы анализа рассолов и солей /* Под ред. Ю.В. Морачевского, Е.М. Петровой. Вып. XLVII. М., Л.: Химия, 1965. 404 с.
- Современные методы рыбохозяйственных морских гидрохимических исследований /* Под ред. М.В. Федосова. М.: Пищевая промышленность, 1973. 184 с.
- Розанов А.Г., Гурский Ю.Н.* Геохимические особенности осадков северо-восточной части Черного моря // Океанология. 2016. Т. 56, № 5. С. 1–16.
- Розанов А.Г., Кокрятская Н.М., Гурский Ю.Н.* Состав иловых вод и форм соединений серы в донных осадках северо-восточной части Черного моря // Литология и полезные ископаемые. 2017. № 4. С. 291–305.
- Шишкина О.В.* Геохимия морских и океанических иловых вод. М.: Наука, 1972. 228 с.
- Bruland K.W.* Trace elements in Sea-water // Chem. Oceanogr. 1983. Vol. 8, Ch. 45. P. 157–220.

Поступила в редакцию 07.05.2018

Поступила с доработки 22.05.2018

Подписано в печать 27.05.2018